ÜBER DIE SPEZIFISCHE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT UND DICHTE VON PALLADIUM-WASSERSTOFFLEGIERUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

VORGELEGT VON

GEORG WOLF
AUS MAGDEBURG.

HALLE A. S.
HOFBUCHDRUCKEREI C. A. KAEMMERER & CO.
1914.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **E. Dorn.**

Meinen lieben Eltern!

Tag der Prüfung: 3. Dezember 1913.

Inhalt.

Einleitung 7
Die Vorversuche 8
Die Apparate der Hauptversuche 9
1. Zur Bestimmung des okkludierten Wasserstoffes 9
2. Zur Widerstandsmessung 13
3. Zur Messung der Länge und des Querschnitts des Palladiumdrahtes 16
Die Methode der Hauptversuche 19
Besprechung der Ergebnisse 25
Resultate 28

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0027

Einleitung.

Daß der elektrische Widerstand eines Palladiumdrahtes durch Aufnahme von Wasserstoff wächst, ist mehrfach festgestellt.

Knott[1]) belud einen Palladiumdraht mit Wasserstoff vom 180 bis 900 fachen seines Volumens und fand eine lineare Beziehung zwischen dem reziproken Widerstand und dem okkludierten Wasserstoffvolumen. Zunächst erscheint die Genauigkeit seiner Beobachtungen zweifelhaft, weil verschiedene Messungsreihen bedeutend von einander abweichen; ferner führt eine Extrapolation seiner Kurve zu dem Ergebnis, daß der Widerstand für 160 Volumina Wasserstoff ebenso groß ist als ohne Wasserstoff.

Krakau[2]) benutzte den Palladiumdraht als Kathode eines Wasservoltameters und setzte die aufgenommene Wasserstoffmenge gleich derjenigen, welche in einem zweiten Voltameter in demselben Stromkreis entwickelt wurde. Der Widerstand des Drahtes wurde nach Unterbrechung des Stromes mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brücke gemessen. Die Messung des Widerstandes innerhalb einer leitenden Flüssigkeit ist jedoch auf jeden Fall bedenklich.

Beide Arbeiten berücksichtigten nicht die schon von Graham[3]) festgestellte Vergrößerung der Abmessungen des Palladiums bei Wasserstoffaufnahme, sodaß eine quantitative Bestimmung der Änderung der Leitfähigkeit ausgeschlossen ist.

---

1) Proceed. Roy. Soc. Edinbg. 1882—83, S. 181.
2) Zeitschrift für physik. Chemie 17, S. 689. 1895.
3) Proc. Roy. Soc. of Edinbg. 1869, vol. 6, pag. 504.

Auf Anregung und mit gütiger Unterstützung des Herrn Professor Dr. Dorn unternahm ich es nun, die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Palladiumwasserstofflegierungen zu untersuchen. Die Beobachtungen erlaubten noch Schlüsse in anderer Richtung.

Die Vorversuche.

Um die Größenordnung der zu erwartenden Änderungen festzustellen, wurden Vorversuche mit Drähten von etwa 2 cm Länge und 0,1 bezw. 1 mm Durchmesser gemacht.

Die Drähte lagen in den horizontalen Teilen des in Figur 1 dargestellten Apparates über mm-Glasskalen; die Dicke der Drähte, sowie der Abstand ihrer Enden von den benachbarten mm-Strichen wurden mit einem (später genauer beschriebenen) Mikrometermikroskop ausgemessen, und zwar zunächst nach achttägigem Evakuieren mit einer Quecksilberluftpumpe nach Gaede, dann nach fünftägigem Stehen mit Wasserstoff von Atmosphärendruck. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Draht I	l in mm	d in mm
Vor Zulassung	20,204	0,9950
Nach Zulassung	20,276	1,0454
Änderung in %	0,356 %	6,53 %
Draht II		
Vor Zulassung	21,875	0,0948
Nach Zulassung	21,965	0,1027
Änderung in %	0,411 %	8,33 %

Auf Grund obiger Vorversuche wurde ein Draht von etwa 20 cm Länge und 0,5 mm Durchmesser, sowie ein zweiter der Abmessungen 27 cm und 0,75 mm von Heräus bezogen. Auffallender Weise okkludierte der erste Draht

nach seiner Anbringung im Absorptionsapparat[1]) sehr wenig Wasserstoff; Ausglühen durch einen elektrischen Strom setzte die Okklusion fast auf Null herab.

In einen brauchbaren Zustand wurde der Draht dadurch versetzt, daß er in verdünnter Schwefelsäure zunächst kurze Zeit abwechselnd zur Anode und Kathode, dann länger zur Anode eines elektrischen Stromes gemacht wurde. Hierzu war die den Draht enthaltene Röhre von dem übrigen Apparat gelöst und nach Abnehmen der Deckgläser (s. Fig. III; vgl. S. 11) in ein größeres Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure gesetzt, in das ein Platindraht als zweite Elektrode tauchte.

Die Hauptversuche.

Nachdem so die Größenordnung der zu erwartenden Dimensionsänderungen ermittelt waren, wurde mit einem neuen Apparat bestimmt, wie sich die Leitfähigkeit eines Palladiumdrahtes mit zunehmender Okklusion von Wasserstoff ändert.

1. Der Apparat zur Bestimmung des okkludierten Wasserstoffes (Fig. II).

a) Der Wasserstoffentwickler.

Der Wasserstoff wurde durch Zink und Schwefelsäure in einem Kippschen Apparat hergestellt. An diesen schlossen sich Waschflaschen an, die mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren. Sollte nun zu Beginn einer jeden Versuchsreihe dem Kippschen Apparat Wasserstoff entnommen werden, so wurden die Waschflaschen längere Zeit hindurch mit Wasserstoff gespült, um etwa vorhandene Luftreste auszutreiben.

---

1) vgl. S. 10—12.

b) Der Gasbehälter.[1])

Der Wasserstoff gelangte, nachdem er die Waschflaschen durchlaufen hatte, in den Wasserstoffbehälter A, der aus drei zylinderförmigen Teilen sich zusammensetzte, von denen jeder etwa 105 ccm faßte. Das Volumen der einzelnen Teile wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt zwischen den Marken ab, bc und cd, die auf den engen Verbindungsröhren des Ballons eingeätzt waren. Durch einen starken Kautschukschlauch stand der Behälter unten einmal mit dem Quecksilbergefäß B, dann mit einem offenen Manometer C in Verbindung; hinter letzterem befand sich eine Spiegelskala. Oben war der Gasbehälter durch den Dreiweghahn 1 verschlossen. Durch diesen konnte der Behälter einerseits mit dem Wasserstoffentwickler, andererseits mit dem eigentlichen Apparat in Verbindung gebracht werden. Da die Querbohrung des Dreiwegehahnes bei den Versuchen nicht gebraucht wurde, und sogar störend wirkte, wurde sie mit Klebwachs ausgefüllt, und der Apparat auf sein Dichthalten geprüft, indem er mehrere Tage unter Vakuum stehen blieb. Um die der Einstellung auf die Marken a, b, c, d bei Druckgleichheit beiderseits entsprechenden Stände des Manometers C zu finden, welche später bei der Volumbestimmung gebraucht wurden, wurde das Gefäß B bei offenem Dreiwegehahn gehoben, bis sich der Quecksilbermeniskus auf die Marken einstellte. Im Manometer C konnten dann die entsprechenden Stände abgelesen werden. Der Gasbehälter wurde vor der endgültigen Füllung mit Wasserstoff erst mehrere Stunden hiermit gespült.

c) Der Rezipient.

An den Behälter schloß sich weiter eine Kapillare, von der aus andere Kapillaren führten zur Luftpumpe, zum Quecksilbermanometer D und zum Rezipienten G. Die

1) vgl. Hoitsema, Palladium u. Wasserstoff. Zeitschrift für physik. Chemie, Band 17, S. 1—42. 1895.

Zuleitung zur Luftpumpe, einer Sprengelpumpe, konnte durch einen Hahn 2 von dem eigentlichen Apparat abgesperrt werden. Ebenso waren das Manometer und der Rezipient durch je einen Hahn 3 und 4 verschließbar. Die Form des Rezipienten mußte, abgesehen von den für die elektrische Messung erforderlichen Verbindungen, ermöglichen, die Dicke und Länge des Drahtes ohne Brechung durch das Glasrohr zu messen; denn nur unter diesen Bedingungen ließen sich diese Messungen mit der erforderlichen Genauigkeit ausführen. Zu diesem Zweck wurde eine Glasröhre mit kurzen aufwärts gerichteten abgeschliffenen Ansätzen versehen, auf welche mit Siegellack und Klebwachs durch vorgängige Untersuchung hinreichend planparallel befundene Platten luftdicht aufgekittet wurden. Bei Versuchsreihe I waren es 6, bei Versuchsreihe II 7 Ansätze. Senkrecht zu Ansatz 1 und 6 bzw. 1 und 7 war seitlich je ein Glasrohr zur Durchführung dünner Platindrähte angeblasen. Außerdem war noch eine seitlich angeblasene Kapillare vorhanden, die den Eintritt von Wasserstoff gestattete, also mit Manometer D und Gasbehälter A in Verbindung stand. Es war nun noch zu beachten, daß der Palladiumdraht sich mit zunehmender Okklusion von Wasserstoff ausdehnt, er also, um eine genauere Messung der Längenänderung zu ermöglichen in einem gespannten Zustande sein mußte. Zu diesem Zwecke, und zugleich um die elektrische Leitung herzustellen, wurde folgende Einrichtung getroffen:

Es wurden zwei kleine Ellipsoide aus Kupfer hergestellt, die in einer der kleinen Achsen durchbohrt, und in den Scheiteln der großen Achse etwas angebohrt waren. Diese beiden Ellipsoide wurden miteinander durch eine dünne Kupferspirale verbunden, die in zwei zugekehrte Scheitelanbohrungen der Ellipsoide eingelötet wurde. Über diese Kupferspirale wurde eine kräftige Stahlfeder gebracht, deren Enden durch die Bohrungen der kleinen Achsen gezogen und so befestigt wurden. Der Palladiumdraht, an dessen eines Ende ein kurzer, aber starker Platindraht

angelötet war, wurde mit seinem anderen Ende in die noch freie Scheitelanbohrung des einen Kupferellipsoids eingelötet, während in die entsprechende Scheitelanbohrung des anderen Ellipsoids ein ebenfalls kurzer, aber starker Platindraht eingelötet wurde. Diese beiden Platindrähte, die also die Verlängerungen des zu untersuchenden Palladiumdrahtes bildeten, wurden in die Enden der als Rezipient dienenden Glasröhre eingeschmolzen, und dabei zugleich die Stahlfeder stark angezogen, wodurch der Draht eine gewisse Spannung erhielt, die eine genaue Messung der Längenänderung ermöglichte. Durch die zwei seitlichen Ansatzrohre an dem Rezipienten wurde je ein dünner Platindraht eingeführt, dessen vergoldetes Ende um den Palladiumdraht herumgeschlungen und hier durch elektrisches Glühen des Palladiumdrahtes angelötet wurde, und zwar so, daß die Lötstelle senkrecht unter den Ansätzen 1 und 6, resp. 1 und 7 lag. Das andere Ende der eingeführten Platindrähte wurde in die Enden der seitlichen Ansätze eingeschmolzen. Die vier in den Rezipienten eingeschmolzenen Platindrähte ragten über die Einschmelzstelle ein Stück heraus, so daß hier noch je ein Kupferdraht zur Leitung des elektrischen Stromes angelötet werden konnte.

Der so hergestellte Rezipient wurde dann mit seinen Enden auf zwei in den Tisch eingeschraubten Holzklötzen befestigt, um ein ruhiges Liegen des Drahtes beim Messen herbeizuführen, und dann mit dem Gasbehälter A und dem Manometer D verbunden. Sämtliche Verbindungen der einzelnen Apparatteile waren durch Verblasen hergestellt. Wie der Gasbehälter, so war auch das Manometer D in Unterabteilungen ausgewogen. Dann ließ sich das Volumen des ganzen Apparates mit Hilfe des Boyleschen Gesetzes bestimmen.

d) Der Apparat zur Regulierung des Luftdrucks.

Da der Barometerstand erheblichen Veränderungen unterworfen war, so änderte sich damit die Okklusion.

Um nun die Schwankungen des Luftdrucks auszuschalten, wurde der offene Schenkel des Manometers D durch ein Glasrohr mit einer etwa 2 Liter fassenden Flasche E verbunden, die wiederum mit dem Quecksilbermanometer F in Verbindung stand. Die Flasche E konnte mit der äußeren Atmosphäre durch ein mittels eines Hahnes verschließbares Glasrohr kommunizieren. Durch dieses Rohr konnte andererseits der Druck in der Flasche verstärkt oder vermindert werden, so daß also eine künstliche Atmosphäre geschaffen werden konnte. In den Versuchen dieser Arbeit wurde als solche ein Druck von 760 mm genommen.

2. Schaltung zur Messung des elektrischen Widerstandes (Fig. IV).

Zur Messung des elektrischen Widerstandes der Palladiumdrähte wurde die Methode der Vergleichung kleiner Widerstände nach A. Matthiessen und Hockin benutzt, die bei Kohlrausch[1]) folgendermaßen angegeben ist: „AB und CD seien die zu vergleichenden Leiter, EF sei ein gespannter Draht. Man sucht zu einem Kontaktpunkt P_1 einen Punkt M_1, welcher den Strom im Galvanometer verschwinden läßt. Denselben Erfolg sollen die Paare $P_2 M_2$, $P_3 M_3$ und $P_4 M_4$ geben. Dann verhalten sich die Widerstände $P_1 P_2 : P_3 P_4 = M_1 M_2 : M_3 M_4$." Leiter AB war der Palladiumdraht, wobei den Kontaktpunkten die Lötstellen a und b (Fig. III) entsprachen. Als Vergleichswiderstand CD diente die Rolle 0,1 S.-E. eines Stöpselrheostaten von Hartmann und Braun, von dem durch seitlich eingeführte Stöpsel als $P_3 P_4$ der Widerstand von nominell 0,1 S.-E. abgegriffen wurde. Um den Widerstand zwischen den beiden Stöpseln in Ohm zu ermitteln, wurden Messungen nach verschiedenen Methoden durchgeführt. Mit Hilfe der Schaltung von Kirchhoff,[2])

1) Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik. 11. Aufl., S. 451.
2) vgl. W. Arnold; Inaug.-Diss. Halle 1913.

wobei als Vergleichswiderstand ein nochmals von der Technischen Reichsanstalt geprüftes 0,1 Ohm, Modell der P. T. R., diente, ergab sich als Wert des gesuchten Widerstandes: 0,09560 Ohm. Zu fast genau demselben Resultate führten Messungen mit dem Kompensationsapparat von Feußner, Modell der P. T. R. Durch Kompensation eines Weston-Elementes wurde der Strom auf $^1/_{10000}$ Amp. eingestellt und dann die Potentialdifferenz zwischen den seitlich eingeführten Stöpseln des im Hauptstromkreis befindlichen Rheostaten gemessen; dann ließ sich der Widerstand leicht berechnen, und zwar ergab sich aus den Einzelwerten:

0,09560 Ohm
0,09564 „
0,09563 „

der Mittelwert

0,09562 Ohm.

Zum Zweck einer zweiten Messung mit dem Kompensationsapparat wurde in den Hauptstromkreis noch die schon bei der Kirchhoffschen Schaltung benutzte Einheit von 0,1 int. Ohm eingeschaltet, bei konstantem Strom — 0,1 und 0,05 Amp. — die an den Enden dieser Einheit und des gesuchten Widerstandes herrschenden Spannungsdifferenzen gemessen und daraus der gesuchte Widerstand berechnet. Für eine Stromstärke von 0,1 Amp ergaben sich

0,09564 Ohm
0,09563 „
0,09560 „ ,

für 0,05 Amp. ergaben sich

0,09566 Ohm
0,09563 „
0,09562 „ ,

aus denen dann der Mittelwert 0,09563 Ohm gefunden wurde. Als endgültiger Wert wurde der Mittelwert aus den Werten der drei Methoden genommen und so der Widerstand zwischen den beiden seitlich eingeführten Stöpseln

pes Hartmann-Rheostaten gleich 0,09562 Ohm festgelegt. Die Punkte M_1, M_2, M_3, M_4 wurden auf einem mit $^1/_1$ mm Teilung versehenen Manganin-Meßdraht gefunden, der um größte Genauigkeit zu erzielen, mit einem berichtigten Rheostaten nach Ostwald[1]) kalibriert war.

Die Messung wurde nach einer bei Kohlrausch[2]) angegebenen Methode durchgeführt, wobei die Teilstriche 17,18 cm bis 141,17 cm des Meßdrahtes benutzt wurden. In der nun folgenden Korrektionstabelle gibt Spalte 1 an, bei welchem Teilstrich a des Meßdrahtes das Galvanometer in Ruhe war (abgelesen), Spalte 2, bei welchem Teilstrich b eines vollkommen homogenen Drahtes das Galvanometer keinen Ausschlag geben würde (durch Berechnung gefunden), und Spalte 3 die Differenz δ aus Spalte 1 und 2, also die an a anzubringende Korrektion.

Tabelle II.

a	b	δ in cm
17,18	17,180	± 0,000
34,90	34,895	— 0,005
52,62	52,607	— 0,013
70,41	70,317	— 0,093
88,11	88,031	— 0,079
105,77	105,744	— 0,026
123,45	123,455	+ 0,005
141,17	141,170	± 0,000

Die δ wurden zu den a in Koordinatenpapier eingetragen und die Punkte durch eine Kurve verbunden, aus der dann die Korrektionen für die Hauptversuche entnommen werden konnten. Dann war der Widerstand des Palladiumdrahtes zwischen den Lötstellen a und b sofort zu berechnen.

1) Ostwald - Luther. Physiko - chemische Messungen. 2. Aufl., S. 369. 1902.

2) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik. 11. Aufl., S. 458, N. 1.

3. Apparat zur Messung der Länge und des Durchmessers des Palladiumdrahtes.

An den beiden Holzklötzen, auf denen der Rezipient lag, wurde in gleicher Höhe mit dem eingespannten Palladiumdraht neben der Rezipientenröhre ein Glasmaßstab mit einer sehr feinen $^1/_1$ mm Teilung mittels Klebwachs befestigt. Auf dem Tische war zwischen den beiden Holzklötzen eine große starke Glasplatte hindurchgeschoben, auf der ein festes dreifüßiges Stativ mit zwei Mikrometermikroskopen verschoben werden konnte. Der Wert einer Trommelumdrehung des Mikroskops wurde in $^1/_{10}$ mm nach jeder Messung mittels einer in $^1/_{10}$ mm geteilten Glasskala bestimmt, von der die Teilstriche 20—25, 25—30, 30—35, 35—40 benutzt wurden. Mit Hilfe eines Mikroskops mit Schraubenmikrometer wurde diese Skala mit dem von der Normaleichungskommission von mm zu mm berichtigten Normalmeter des Instituts verglichen, und sämtliche Messungen durch die angebrachten Korrektionen auf dies Normalmeter bezogen. Die Vergleichung geschah folgendermaßen:

1. Unmittelbar durch Vergleichen mit dem Normalmeter wurde die wahre Länge der Intervalle 20—30 und 30—40 der kleinen Skala gefunden.

2. Um auch die wahre Länge des Intervalls 20—25 usw. zu finden, wurden die Strecken 20—25, 25—30, 30—35, 35—40 unter Benutzung desselben Teiles der Spindel in Trommelumdrehungen ausgemessen; dann war durch Verbindung mit 1. sofort die wahre Länge der Intervalle zu finden.

3. Zur Kontrolle wurde die Spindel des Mikroskops bei konstanter Lage des Maßstabes von Skalenteil 20—40 durchgedreht und die den Intervallen 20—25 usw. entsprechende Anzahl der Trommelumdrehungen festgestellt. Durch Verbindung mit 1. ergab sich wiederum sofort die wahre Länge des betreffenden Intervalles.

In der folgenden Tabelle sind die so gewonnenen Werte zusammengestellt.

Tabelle III.

Skalenteile	Wahre Länge in mm			
	durch direkte Vergleichung gemessen	gemessen bei Benutzung desselben Spindelteiles	gemessen bei Durchdrehung der Spindel	Mittelwert der wahren Länge
20—25	1,000063	0,49999	0,49999	0,49999
25—30		0,50008	0,50007	0,50007
30—35	1,000977	0,50073	0,50074	0,50073
35—40		0,50015	0,50015	0,50015

Bei Versuchsreihe I und Versuchsreihe II der Hauptversuche war jedesmal ein anderer Glasmaßstab mit $^1/_1$ mm Teilung benutzt worden. Die wahre Länge der benutzten Intervalle wurde durch direkte Vergleichung mit dem Normalmeter gefunden; die erhaltenen Werte finden sich in den folgenden Tabellen, und zwar gilt Tabelle IV für den bei Versuchsreihe I benutzten Glasmaßstab und Tabelle V für den bei Versuchsreihe II benutzten Maßstab:

Tabelle IV. (Zu Versuchsreihe I.)

Skalenteile cm	Wahre Länge in mm
38,0—17,4	206,04
38,0—17,3	207,04
38,0—17,2	208,04
38,0—17,1	209,04
38,0—17,0	210,04
38,0—16,9	211,04
38,0—16,8	212,03

Tabelle V. (Zu Versuchsreihe II.)

Skalenteile cm	Wahre Länge in mm
34,0—6,6	274,06
34,0—6,5	275,07
34,0—6,4	276,09
34,0—6,3	277,08

Als Länge des Drahtes kam für die Leitfähigkeit nur das Stück zwischen den beiden Abgreifstellen *a* und *b* (Fig. III) in Betracht. Zur Messung wurden die beiden Mikroskope auf je eine der beiden Lötstellen *a* und *b* eingestellt, das Stativ sodann vorsichtig verschoben, bis die Mikroskope sich über der Glasskala befanden, und hier die Stücke bis zu den nächsten Teilstrichen mittels Trommelumdrehungen gemessen.

Der Durchmesser des Drahtes wurde an jeder Platte so bestimmt, daß an drei verschiedenen Stellen des durch den Ansatz sichtbaren Drahtstückes die Dicke mit Hilfe von Trommelumdrehungen gemessen wurde; aus den Messungen ergab dann das Mittel den Durchmesser. Als Beispiel einer Messung möge folgendes dienen:

Der Durchmesser des Palladiumdrahtes war an den einzelnen Ansätzen bestimmt zu:

	7,139	Trommelumdrehungen.
	7,143	„
	7,120	„
	7,115	„
	7,128	„
	7,135	„
Mittel:	7,130	Trommelumdrehungen.

Benutzt wurde zur Auswertung der Trommelumdrehungen das Intervall 30—35 der $^1/_{10}$ mm Skala, dessen Wert zu 0,50 073 mm bestimmt war; dem Intervall 30—35 entsprachen 6,940 Trommelumdrehungen des Mikroskops. Dann war der Durchmesser

$$d = \frac{7{,}130 \cdot 0{,}50\,073}{6{,}940} = 0{,}5144_3 \text{ mm}.$$

Die Methode der Hauptversuche.

Nachdem der Apparat, zu dem ich jetzt nur noch das Manometer *D*, den Rezipienten und die die Verbindung herstellenden Kapillaren rechne, mehrere Tage mit einer Sprengelpumpe evakuiert war, wurde ein kleines Quantum Wasserstoff aus dem Gasbehälter in den Apparat geschickt. Das Volumen des eingelassenen Wasserstoffes konnte leicht festgestellt werden. Es wurde das Quecksilbergefäß *B* so weit gehoben, bis sich der Meniskus des Quecksilbers mit einer der Marken am Gasbehälter deckte. Dabei zeigte das Quecksilber im kommunizierenden Manometer *C* eine gewisse Höhe an. Aus diesem Überdruck, dem Barometerstand und der Temperatur, die an einem neben dem Gasbehälter hängenden Quecksilberthermometer abgelesen wurde, konnte mit Hilfe des Boyleschen Gesetzes das Volumen des im Behälter abgesperrten Gases berechnet werden. War Wasserstoff in den Apparat gelassen, so wurde auf dieselbe Art das zurückgebliebene Gasvolumen bestimmt. Die Differenz der beiden Gasmengen ergab dann das Volumen des der Okklusion ausgesetzten Wasserstoffes. Nach Beendigung der Okklusion wurde von neuem Wasserstoff in den Apparat gelassen, dessen Volumen dann ebenso wie vorhin bestimmt wurde.

Wurde Wasserstoff okkludiert, so zeigte sich dies dadurch, daß das Quecksilber im Manometer *D* stieg. Erfolgte nun kein Ansteigen mehr, so besaß der noch nicht okkludierte, also freie Wasserstoff das Volumen des Apparates, vermindert um das Volumen des Quecksilbers im Manometer *D* vom Meniskus bis zu der Stelle, wo es bei luftgefülltem Apparate mit dem anderen Schenkel im Gleichgewicht stand. Das Manometer zeigte dabei zugleich den im Apparat herrschenden Druck an. Aus diesen und der Temperatur, die wiederum durch neben dem Apparat angebrachte berichtigte Quecksilberthermometer bestimmt wurde, ergab sich das Volumen des freien Wasserstoffes. Zur Berechnung des von 1 ccm Palladium aufgenommenen Wasserstoffes diente dann die Formel:

$$V = \frac{1}{a}\left[v - \frac{(760 - p)\cdot v_1}{760\,(1 + \alpha\, t)}\right],$$

wenn:

a = Volumen des Palladiumdrahts;
v = Gesamtvolumen des dem Behälter entnommenen Wasserstoffes;
p = Druck im Manometer D in mm auf 0^0 reduziert;
t = Zimmertemperatur;
v_1 = Volumen des Apparates einschl. des Rezipienten von Hahn 1 bis zum Quecksilbermeniskus im linken Schenkel des Manometers D.

Nun war noch die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ zu bestimmen. Als spezifische elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ bezeichnet man den reziproken Wert des spezifischen Widerstandes σ; dieser ist definiert als der Widerstand eines Würfels von 1 cm Kantenlänge, bestimmt sich also aus der Gleichung

$$w = \sigma \cdot \frac{l}{q},$$

in der w = gemessener Widerstand, l = Länge und q = Querschnitt des Leiters. Mißt man nun w in Ohm und l in m und q in mm^2, so ist, da 1 m = 10^2 cm und 1 mm^2 = 10^{-2} cm^2

$$w = 10^4\, \sigma \cdot \frac{l}{q}.$$

Da nun:

$$\varkappa = \frac{1}{\sigma},$$

so ist:

$$w = 10^4 \cdot \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{l}{q},$$

woraus folgt:

$$10^{-4}\, \varkappa = \frac{l}{w \cdot q}$$

$$10^{-4}\, \varkappa = \frac{4 \cdot l}{d^2\, \pi \cdot w}$$

wenn:

w = Widerstand in Ω,
l = Länge in m,
d = Durchmesser des Drahtes in mm.

Zugleich gibt $10^{-4} \varkappa$ die Länge eines Drahtes in m an, der bei 1 mm² Querschnitt den Widerstand 1 Ω hat. Für die Messungen der folgenden Versuche kam als Länge l das Stück zwischen den beiden Abgreifstellen a und b in Betracht. Länge l und Durchmesser d wurden in der auf Seite 18 beschriebenen Art gemessen.

Nun ist bei der Leitfähigkeit noch die Temperatur zu berücksichtigen. Reduziere ich auf die Temperatur $t = 18^0$, so ergibt sich nach Kohlrausch[1]) als Reduktionsformel für den Widerstand:

$$w_{18} = w_t [1 + \alpha (18 - t)],$$

wenn:

w_t = gemessener Widerstand,
α = Temperaturkoeffizient,
t = beobachtete Temperatur.

Die Temperatur t wurde bei jeder Widerstandsmessung an einem Quecksilberthermometer abgelesen, das neben dem Palladiumdraht hing. Der Widerstand wurde mittels der früher beschriebenen Schaltung gefunden, und zwar bei einem Meßstrom von 0,0039 Amp. Eine merkliche Erwärmung des Drahtes durch den Meßstrom war also ausgeschlossen. Als Temperaturkoeffizient wurde der des reinen Palladiums angenommen, also $\alpha = 0{,}0038$.[2]) Dann ergab sich als endgültige Formel für die spezifische elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$:

$$10^{-4} \varkappa = \frac{4 \cdot l}{d^2 \cdot \pi \cdot w [1 + 0{,}0038 (18 - t)]}.$$

Aus der Länge und Dicke des Palladiumdrahtes läßt sich ferner die Dichte der ($Pd\ H$) Legierung berechnen.

---

1) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik. 11. Aufl., S. 459.
2) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik. 11. Aufl., S. 718.

Die Dichte ist der Quotient aus Masse und Volumen. Die Dichte des reinen Palladiums war vor Beginn der Versuche als $D_1 = 11{,}78 \ \frac{g}{cm^3}$ [1]) von mir bestimmt; dann ergibt sich für die Dichte der $(Pd\ H)$ Legierung bei den anderen Versuchen:

$$D = \frac{D_1 v_1 + D_2 v_2}{v},$$

wenn:

D_1 = Dichte des reinen Palladiums,

v_1 = Volumen des reinen Palladiums (d. h. des Drahtes vor Okklusion von H_2),

D_2 = Dichte des reinen Wasserstoffes,

v_2 = Volumen des okkludierten Wasserstoffes bei 760 mm Druck und 0^0,

v = Volumen der $(Pd\ H)$ Legierung.

Die beiden Tabellen der nächsten Seiten enthalten die Beobachtungen. In Spalte 2 ist die Länge l des Drahtes in m angegeben, in Spalte 3 der Durchmesser d in mm; Spalte 4 enthält den Widerstand in Ω bei $t = 18^0$, Spalte 5 die gesuchte Leitfähigkeit bei $t = 18^0$ in der Form $10^{-4} \varkappa$, Spalte 6 die Dichte; Spalte 7 endlich gibt an, wieviel ccm Wasserstoff von 1 ccm Palladium okkludiert sind.

---

1) Gegossen 11,4; gehämmert 11,9, vgl. Landolt, 4. Aufl., S. 165.

Tabelle VI.

Versuchsreihe I. (Draht I.)

No.	Länge des Drahtes in m	Durchmesser in mm	Widerstand in Ohm bei $t = 18°$	Leitfähigkeit $10^{-4} \varkappa$ bei $t = 18°$	Dichte	Okklusion von H_2 in ccm auf 1 ccm reines *Pd*.
1	0,20644	0,49732	0,11398	9,3240	11,780	0
2	0,20650	0,50143	0,11553	9,0513	11,586	14,621
3	0,20654	0,50321	0,11655	8,9104	11,503	21,467
4	0,20663	0,50495	0,11749	8,7820	11,419	29,239
5	0,20669	0,50675	0,11883	8,6244	11,325	38,774
6	0,20675	0,50825	0,11993	8,4970	11,266	47,451
7	0,20681	0,50902	0,12060	8,4262	11,230	56,574
8	0,20698	0,51033	0,12236	8,2696	11,165	75,113
9	0,20711	0,51188	0,12401	8,1152	11,092	95,320
10	0,20742	0,51204	0,12732	7,9118	11,071	123,56
11	0,20767	0,51292	0,13025	7,7147	11,024	150,30
12	0,20790	0,51357	0,13368	7,5073	10,984	177,80
13	0,20825	0,51443	0,13821	7,2497	10,932	215,39
14	0,20859	0,51528	0,14261	7,0143	10,881	250,67
15	0,20895	0,51612	0,14723	6,7834	10,830	284,59
16	0,20919	0,51699	0,15148	6,5784	10,784	320,54
17	0,20973	0,51938	0,16075	6,1584	10,667	402,81
18	0,21021	0,52151	0,16874	5,8255	10,560	477,98
19	0,21050	0,52286	0,17275	5,6752	10,493	519,25
20	0,21077	0,52430	0,17739	5,5061	10,426	568,16
21	0,21091	0,52474	0,17840	5,4668	10,404	583,76
22	0,21115	0,52562	0,18220	5,3408	10,359	617,74
23	0,21140	0,52655	0,18603	5,2187	10,313	650,19
24	0,21164	0,52719	0,18891	5,1322	10,279	674,79
25	0,21179	0,52777	0,19115	5,0646	10,250	695,08
26	0,21198	0,52840	0,19440	4,9726	10,219	719,49
27	0,21228	0,52906	0,19814	4,8733	10,180	745,70
28	0,21267	0,53012	0,20289	4,7490	10,124	786,38
29	0,21295	0,53088	0,20773	4,6313	10,085	816,53
30	0,21303	0,53106	0,20860	4,6106	10,075	823,12

Tabelle VII.

Versuchsreihe I. (Draht II.)

No.	Länge des Drahtes in m	Durchmesser in mm	Widerstand in Ohm bei $t = 18^0$	Leitfähigkeit $10^{-4} \varkappa$ bei $t = 18^0$	Dichte	Okklusion von H_2 in ccm auf 1 ccm reines Pd.
1	0,27414	0,76070	0,064740	9,3173	11,780	0
2	0,27414	0,77090	0,066486	8,8338	11,472	27,054
3	0,27415	0,77458	0,067650	8,5988	11,363	41,473
4	0,27417	0,77727	0,068813	8,3970	11,286	59,742
5	0,27420	0,77987	0,069715	8,2344	11,211	78,452
6	0,27424	0,78248	0,071735	7,9500	11,138	117,92
7	0,27429	0,78486	0,074010	7,6605	11,071	157,76
8	0,27436	0,78694	0,076540	7,3697	11,014	197,54
9	0,27445	0,78888	0,079162	7,0930	10,960	237,32
10	0,27456	0,79053	0,081844	6,8346	10,914	277,58
11	0,27467	0,79194	0,084468	6,6017	10,873	316,95
12	0,27481	0,79322	0,087180	6,3789	10,836	356,53
13	0,27497	0,79442	0,089706	6,1840	10,800	397,12
14	0,27511	0,79562	0,092220	5,9991	10,766	439,12
15	0,27530	0,79717	0,095740	5,7613	10,721	497,09
16	0,27544	0,79862	0,099020	5,5530	10,681	554,20
17	0,27553	0,80018	0,10143	5,4020	10,639	599,13
18	0,27563	0,80107	0,10413	5,2521	10,615	637,37
19	0,27574	0,80223	0,10612	5,1408	10,583	674,68
20	0,27586	0,80336	0,10923	4,9821	10,553	718,52
21	0,27597	0,80473	0,11186	4,8506	10,515	753,46
22	0,27608	0,80538	0,11452	4,7321	10,497	789,56
23	0,27615	0,80625	0,11598	4,6633	10,474	814,29
24	0,27621	0,80684	0,11810	4,5742	10,457	838,10
25	0,27625	0,80722	0,11911	4,5311	10,447	846,80

Bei den einzelnen Versuchen wurde beobachtet, daß anfangs, als der Palladiumdraht nur ein geringes Vielfaches seines Volumens an Wasserstoff okkludiert hatte, die Okklusion schnell vor sich ging. Je mehr Wasserstoff jedoch von dem Palladiumdraht okkludiert war, desto länger dauerte der Okklusionsprozeß, und desto größer war der Druck, der hierzu im Apparat notwendig war. Um den Draht soweit wie möglich

mit Wasserstoff zu sättigen, mußte bei den letzten 3—4 Versuchen einer jeden Versuchsreihe in dem Apparat ein Druck bis zu $1^1/_2$ Atmosphären erzeugt werden.

Am Schluß der zweiten Versuchsreihe sollte nun noch festgestellt werden, ob der Palladiumdraht seine früheren Dimensionen wieder annimmt, wenn der Wasserstoff aus dem Draht entfernt wird. Zu diesem Zweck wurde versucht durch Evakuieren den Wasserstoff aus dem Palladiumdraht herauszubringen. Nach 14 tägigem Pumpen wurde durch Messung der Leitfähigkeit festgestellt, daß noch etwa 250 ccm H_2 in 1 ccm *Pd* enthalten waren. Der Draht hatte dieselben Dimensionen beibehalten, die er am Schluß der zweiten Versuchsreihe gehabt hatte. Anders gestaltete sich jedoch der Versuch, als der Rest des noch im Palladium enthaltenen Wasserstoffs durch Glühen entfernt wurde. Der Draht nahm die Dimensionen wieder an, die er vor Beginn der Versuchsreihe gehabt hatte.

Besprechung der Ergebnisse.

Stellt man nun die Resultate aus den Tabellen VI und VII graphisch dar, und zwar in der Weise, daß als Abszissen die Volume des okkludierten Gases für 760 mm und 0^0, als Ordinaten die zugehörige Leitfähigkeit in der Form $10^{-4}\,x$ aufgetragen werden, so zeigt sich, daß sich für die Leitfähigkeit der beiden untersuchten Drähte dieselbe Kurve ergibt (Tafel I). Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß die Kurve in drei Teile zerfällt, und zwar von 0—40 Volumen Wasserstoff auf 1 Volumen Palladium, 40—600 und 600 bis etwa 900. Es liegt nahe, aus der Gestalt der Kurve, welche die Veränderung des Leitvermögens bei Veränderung der Zusammensetzung des Leiters darstellt, auf die chemische Beschaffenheit des Leiters zu schließen. Solange die Kurve den Eindruck unveränderter Gesetzmäßigkeit macht, folgt, daß sie nur einer bestimmten chemischen Verbindung ent-

spricht; setzt sie sich jedoch aus einzelnen Kurvenstücken zusammen, so entsprechen diese bestimmten chemischen Verbindungen der Komponenten der Legierung. Die Untersuchungen von van't Hoff[1]) haben nun gezeigt, daß sich die festen Lösungen ähnlich wie die Legierungen verhalten, daß also die einzelnen Teile einer diskontinuierlichen Leitfähigkeitskurve entweder chemischen Verbindungen oder festen Lösungen der Komponenten der zu untersuchenden Legierung entsprechen. Die gefundene Kurve für die Leitfähigkeit von Palladiumwasserstofflegierungen läßt sich nun, wie schon gesagt, in drei Teile zerlegen.

Krakau fand nun auf Grund der van't Hoffschen Untersuchungen bei seinen Beobachtungen, daß bis zur Okklusion von 40 Volumen Wasserstoff auf 1 Volumen Palladium nur eine gewöhnliche Lösung des Wasserstoffs im Palladium vor sich geht und sich bei größerer Okklusion dann $Pd_2 H$ bildet. In der Tat erkennt man aus der vorliegenden Kurve, daß bei 40 Volumen Wasserstoff auf 1 Volum Palladium sich die Gesetzmäßigkeit der Kurve ändert. Weiter haben Troost und Hautefeuille[2]) gefunden, daß sich die chemische Verbindung $Pd_2 H$ nur bildet bis zur Okklusion von 600 ccm Wasserstoff auf 1 ccm Palladium, der dann noch weiter okkludierte Wasserstoff aber sich in der chemischen Verbindung $Pd_2 H$ löst. Auch dies ist in der Kurve zu erkennen, denn bei 600 ccm Wasserstoff auf 1 ccm Palladium geht die Leitfähigkeitskurve, welche bis dahin asymptotisch abgenommen hat, in eine gerade Linie über.

Eine Vergleichung der Dicken- und Längenänderung der beiden untersuchten Palladiumdrähte zeigt, daß der Durchmesser bei beiden in gleichem Maße zugenommen hat, während wider Erwarten bei dem Draht II die Längenänderung im Verhältnis bedeutend geringer ist. Vielleicht ist diese Tatsache auf den verschiedenen Zug der Feder

1) Zeitschrift für physik. Chemie. 5. S. 322. 1890.
2) Ann. de chim. et de phys. (5) 2, S. 273. 1874.

im Rezipienten bei den beiden Versuchsreihen zurückzuführen.

Auf diese verschiedene Längenänderung der beiden Palladiumdrähte läßt sich wohl auch die Tatsache zurückführen, daß die Kurve der Dichteänderung der *(Pd H)* Legierung mit zunehmender Okklusion von Wasserstoff für die beiden Versuchsreihen nicht dieselbe ist. Stellt man nämlich die Werte der Dichte aus Tabelle VI und VII graphisch dar, und zwar in der Weise, daß als Abszissen die Volume des okkludierten Gases und als Ordinaten die zugehörige Dichte aufgetragen werden, so ergeben sich zwei verschiedene Kurven. Die Gestaltung der Kurve ist jedoch in beiden Fällen dieselbe; sie fällt zunächst steil ab, ähnlich einem Hyperbelast, und läuft dann, nachdem etwa 100 ccm Wasserstoff von 1 ccm Palladium adsorbiert sind, in eine gerade Linie aus.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden von Mai 1912 bis Juli 1913 im physikalischen Institut der Universität Halle angestellt.

Resultate.

1. Es erwies sich als wirksam, den Palladiumdraht nicht zu erhitzen, sondern im Gegenteil die Oberfläche des Drahtes auf elektrolytischem Wege zu lockern, da er sonst nur in sehr geringem Maße Wasserstoff zu okkludieren vermochte.

2. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Okklusion von Wasserstoff ab. Bei der größten Sättigung des Palladiums mit Wasserstoff ist sie auf etwas unter die Hälfte ihres früheren Wertes gesunken.

3. Entsprechend dem von Troost und Hautefeuille und Krakau festgestellten chemischen Verhalten des Wasserstoffs im Palladium zerfällt die Kurve, welche die Veränderung der Leitfähigkeit bei zunehmender Okklusion darstellt, in drei Teile, und zwar:

   a) Die Leitfähigkeit nimmt proportional der okkludierten Menge Wasserstoff ab, solange sich der Wasserstoff nur im Palladium löst.

   b) Die Leitfähigkeit nimmt asymptotisch ab, solange sich die chemische Verbindung $Pd_2 H$ bildet, d. i. von der Okklussion von 40—600 Volumen Wasserstoff auf 1 Volumen Palladium.

c) Nach Okklusion von 600 Volumen Wasserstoff löst sich der okkludierte Wasserstoff in $Pd_2 H$, und die Leitfähigkeit nimmt wieder proportional der okkludierten Menge Wasserstoff ab.

4. Die Dichte der *(Pd H)* Legierung nimmt mit zunehmender Adsorption von Wasserstoff ab. Bei graphischer Darstellung der Dichteänderung erhält man eine Kurve, die in zwei Teile zerfällt: in einen steil abfallenden Hyperbelast — etwa bis zur Okklusion von 100 Volumen Wasserstoff durch 1 Volumen Palladium — und in eine sich daran anschließende langsamer abwärts führende gerade Linie.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und vor allem für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Großen Dank schulde ich ferner Herrn Privatdozent Dr. A. Wigand, der mir mit Ratschlägen helfend zur Seite stand.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Georg Wolf, am 16. Sept. 1890 zu Magdeburg als Sohn des Rektors Bonifatius Wolf und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Witzel. Ich bin katholischer Religion und preußischer Staatsangehörigkeit. Zuerst besuchte ich die katholische Volksschule zu Magdeburg-N., und darauf von Ostern 1900 ab das städtische König-Wilhelm-Gymnasium, das ich Ostern 1909 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich widmete mich dann dem Studium der Mathematik und Physik, und zwar bis Ostern 1910 in Halle, dann bis Ostern 1911 an der Technischen Hochschule in München (als Hörer an der Universität) und seitdem wieder in Halle. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 3. Dez. 1913.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

in München:

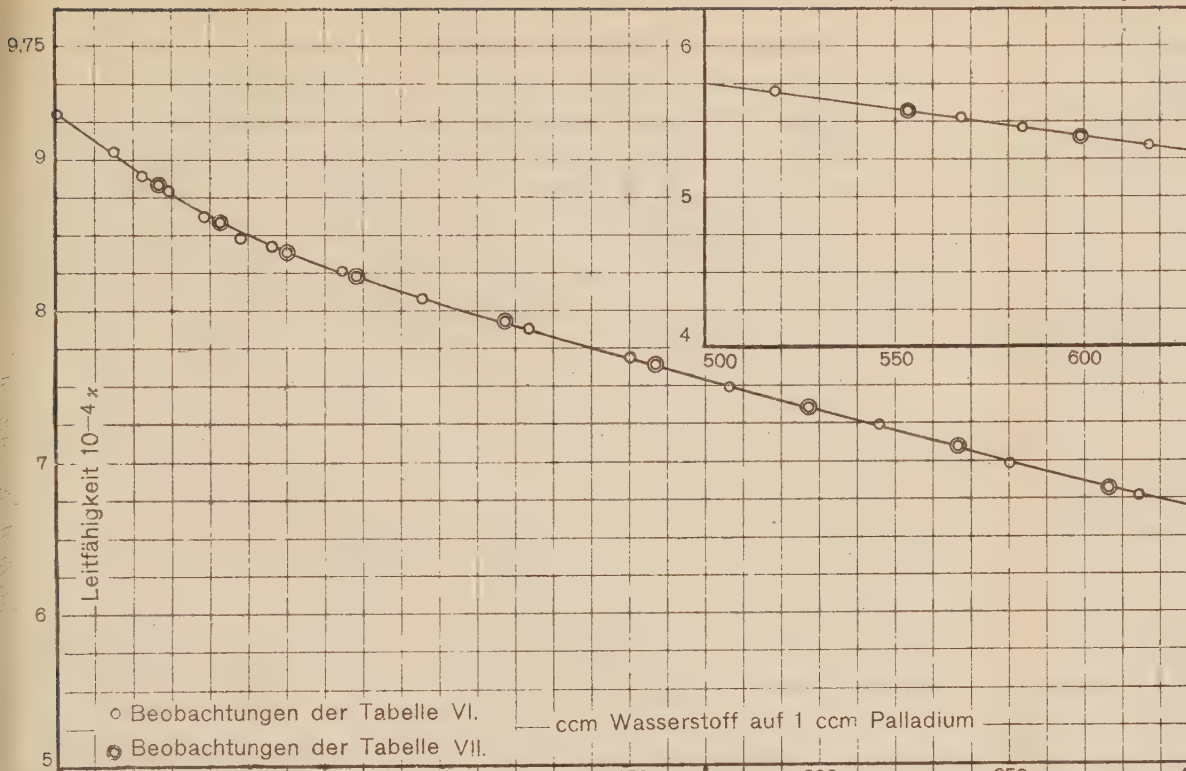
Techn. Hochschule: Ebert, Finsterwalder, Föppl.
Universität: Doehlemann, Laue, Sommerfeld.

in Halle:

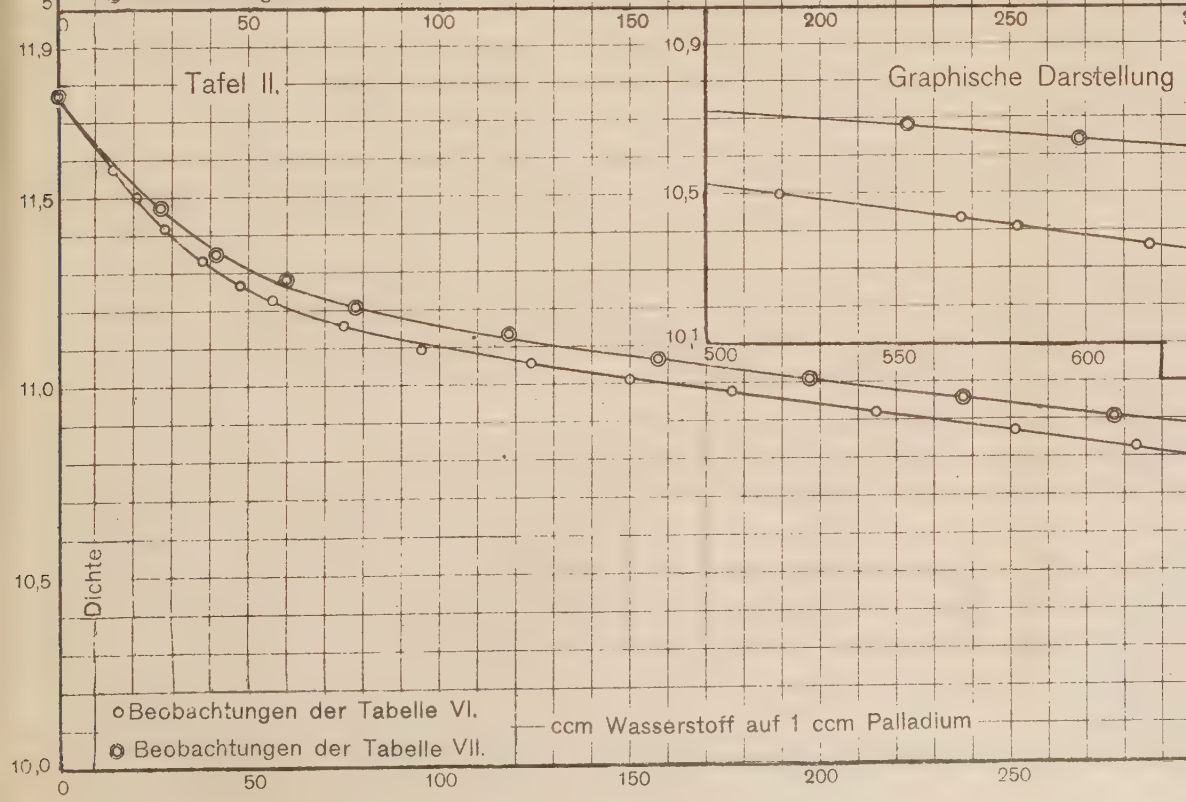
Buchholz, Cantor, Conrad, Dorn, Eberhard, Fries, Gutzmer, Karsten, Krueger, Martiny, Menzer, Robert, Schmidt, Waetzoldt, Wangerin.

Alle meine hochverehrten Lehrer mögen meines dauernden Dankes gewiß sein.

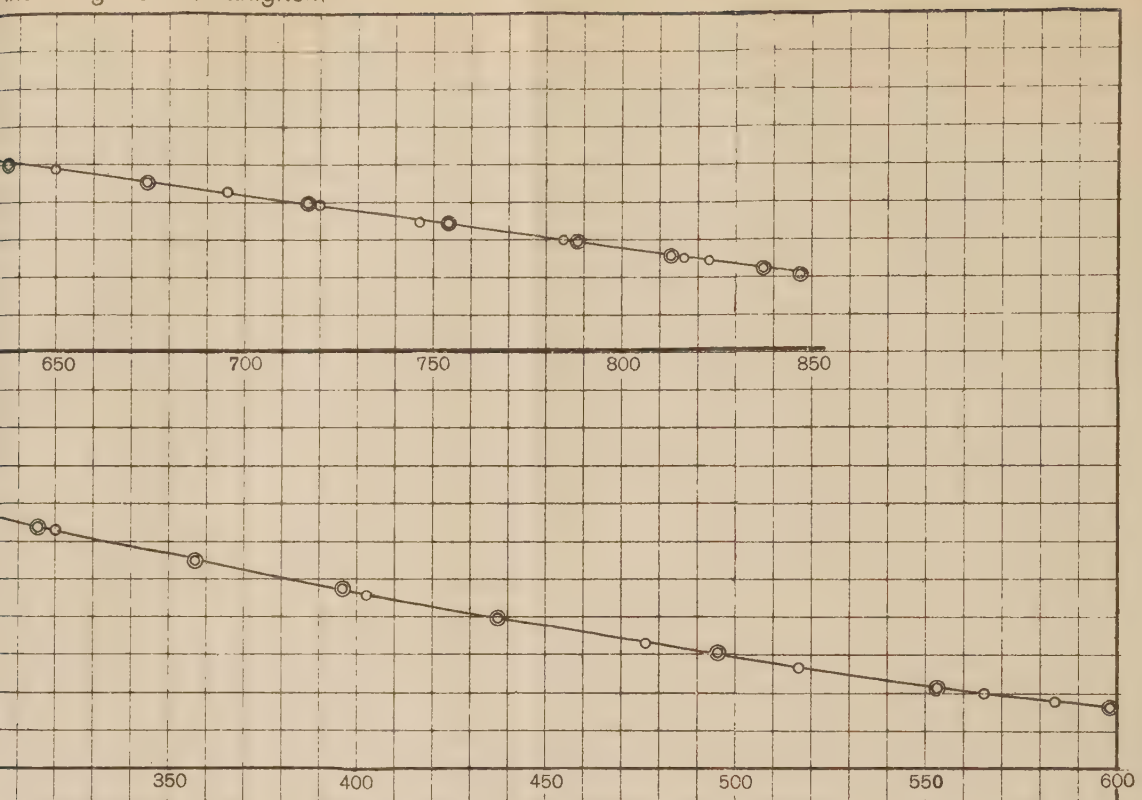
Tafel I. Graphische Darstellung der



Tafel II. Graphische Darstellung



Änderung der Leitfähigkeit.



r Dichteänderung.

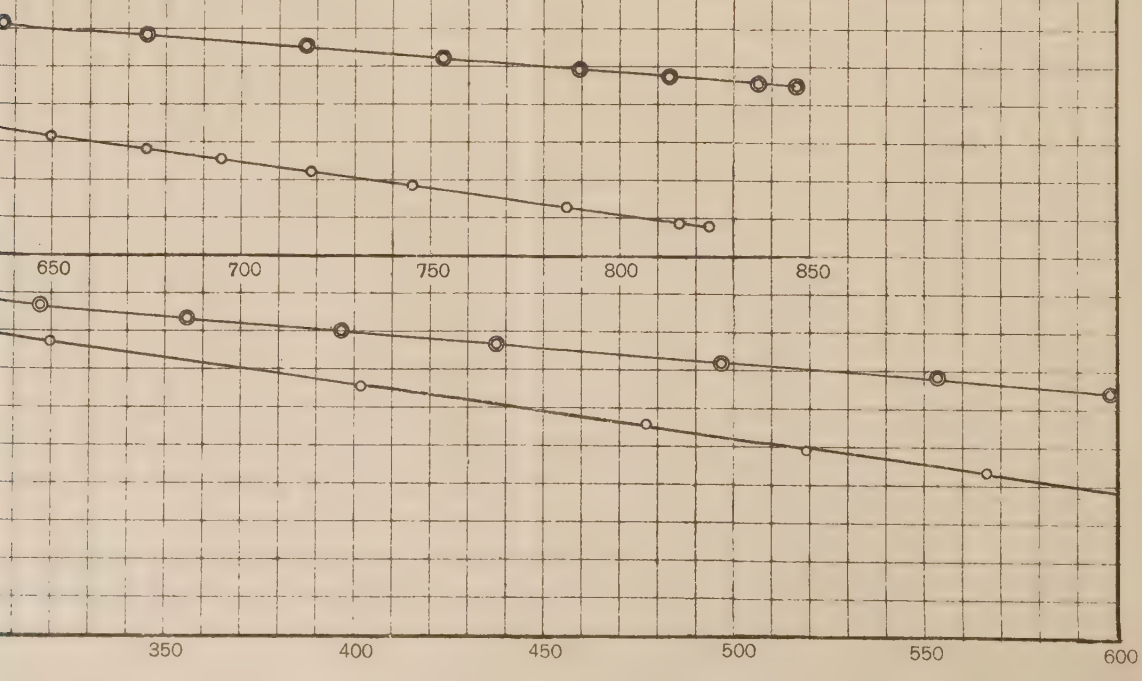
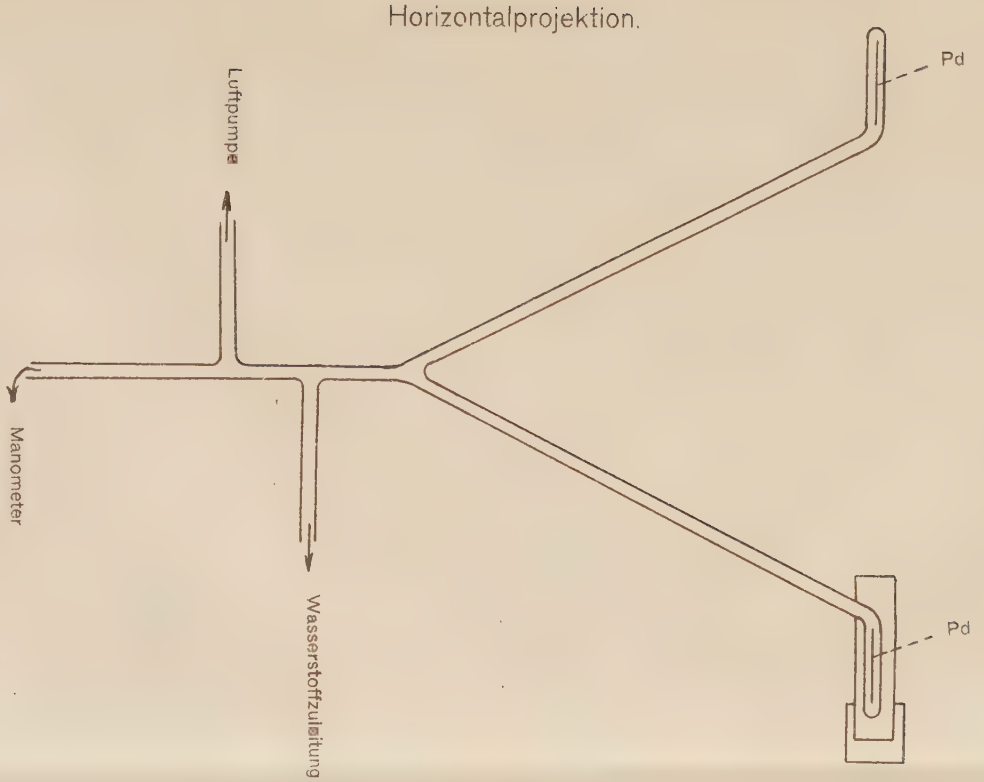


Fig. I.

Horizontalprojektion.



Seitenansicht des Apparates.

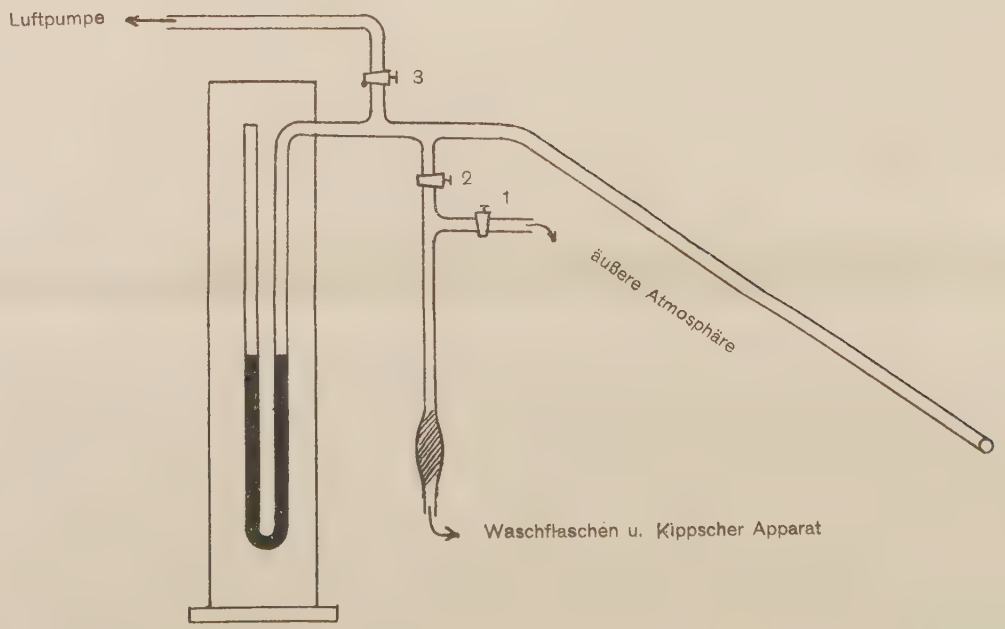


Fig. II.

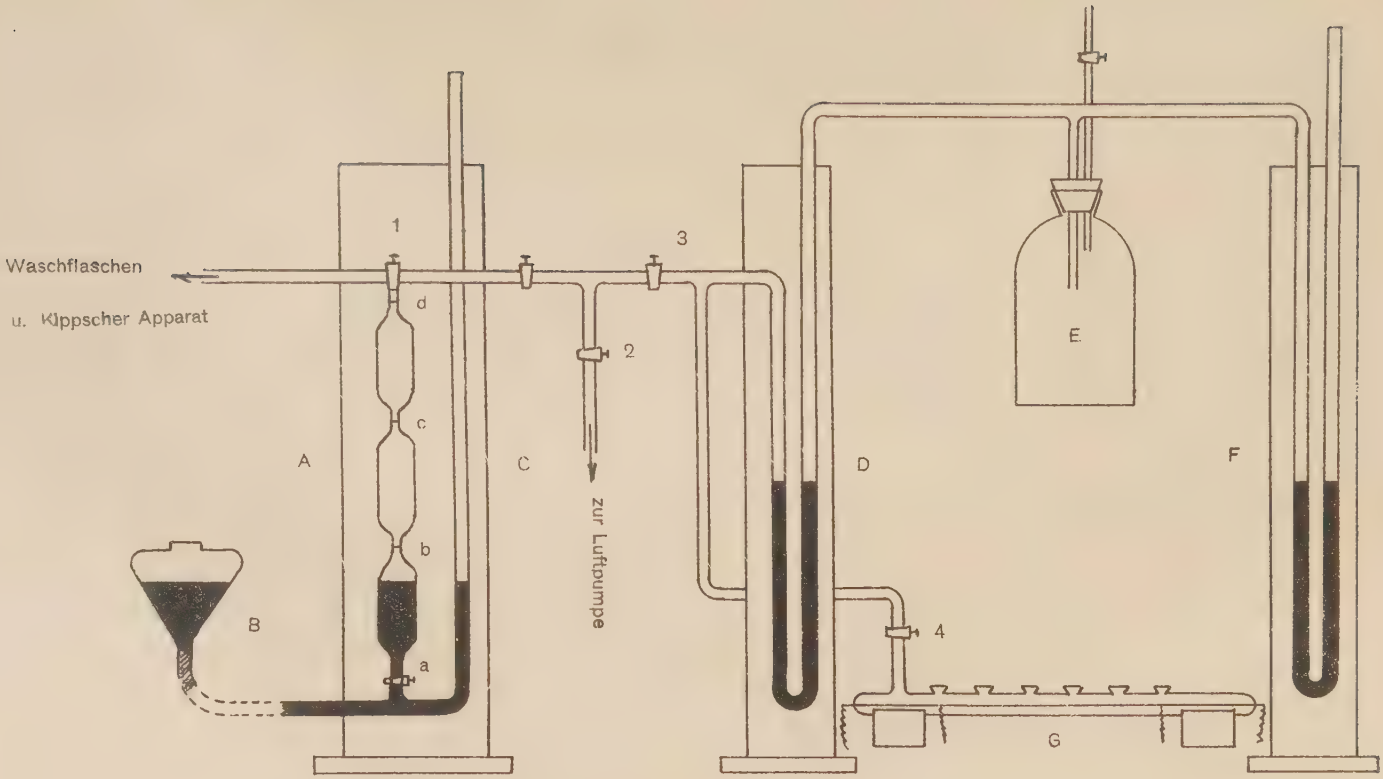

Waschflaschen
u. Kippscher Apparat
1
2
3
4
a
b
c
d
A
B
C
D
E
F
G
zur Luftpumpe

Fig. III.

Horizontalprojektion des Rezipienten.

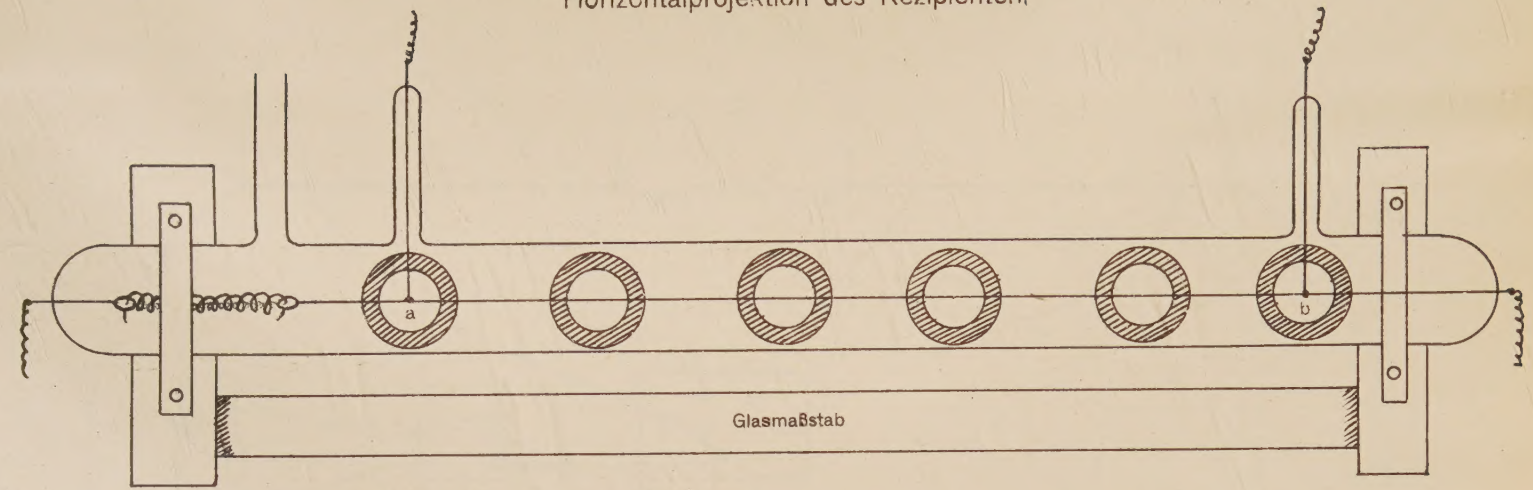
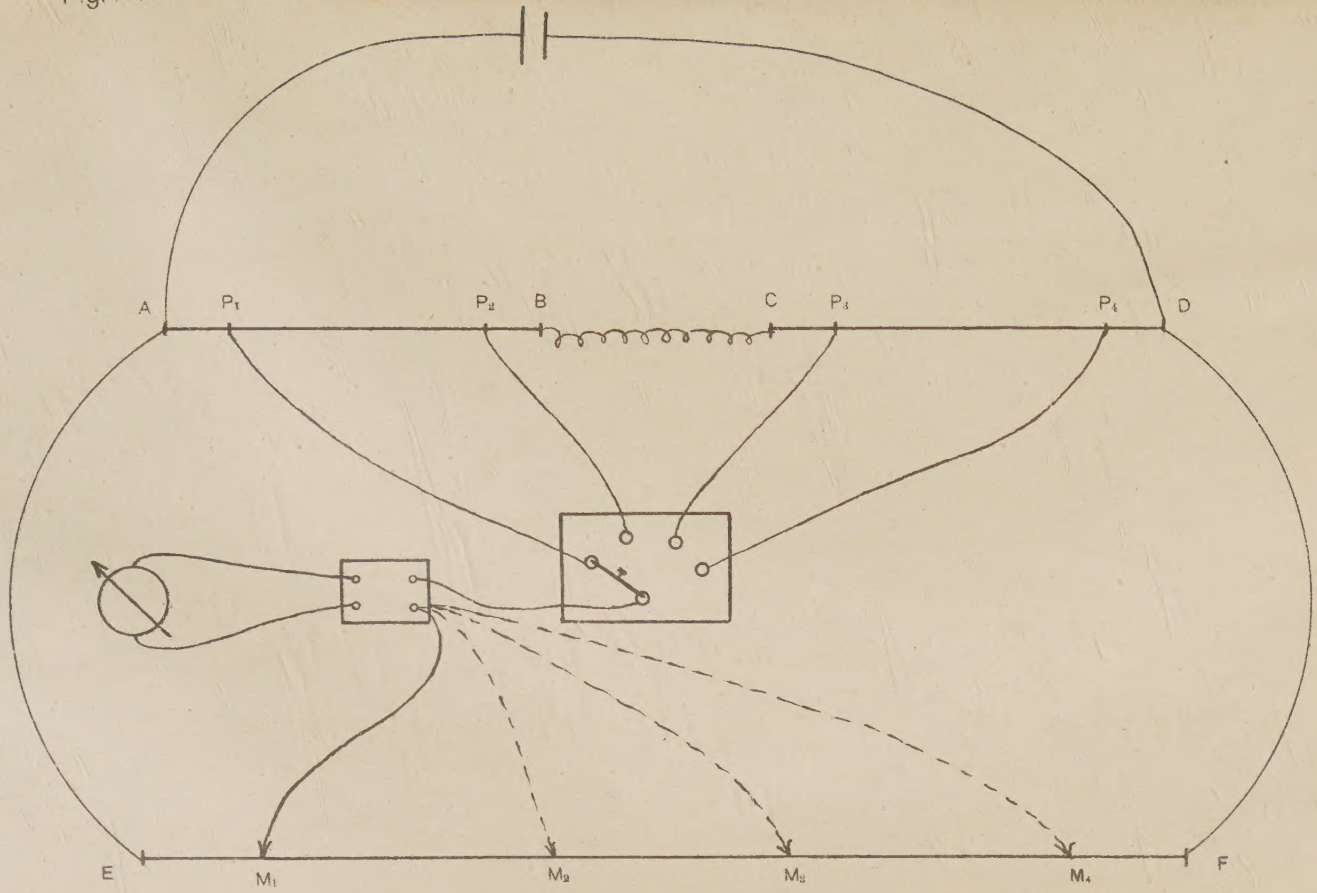
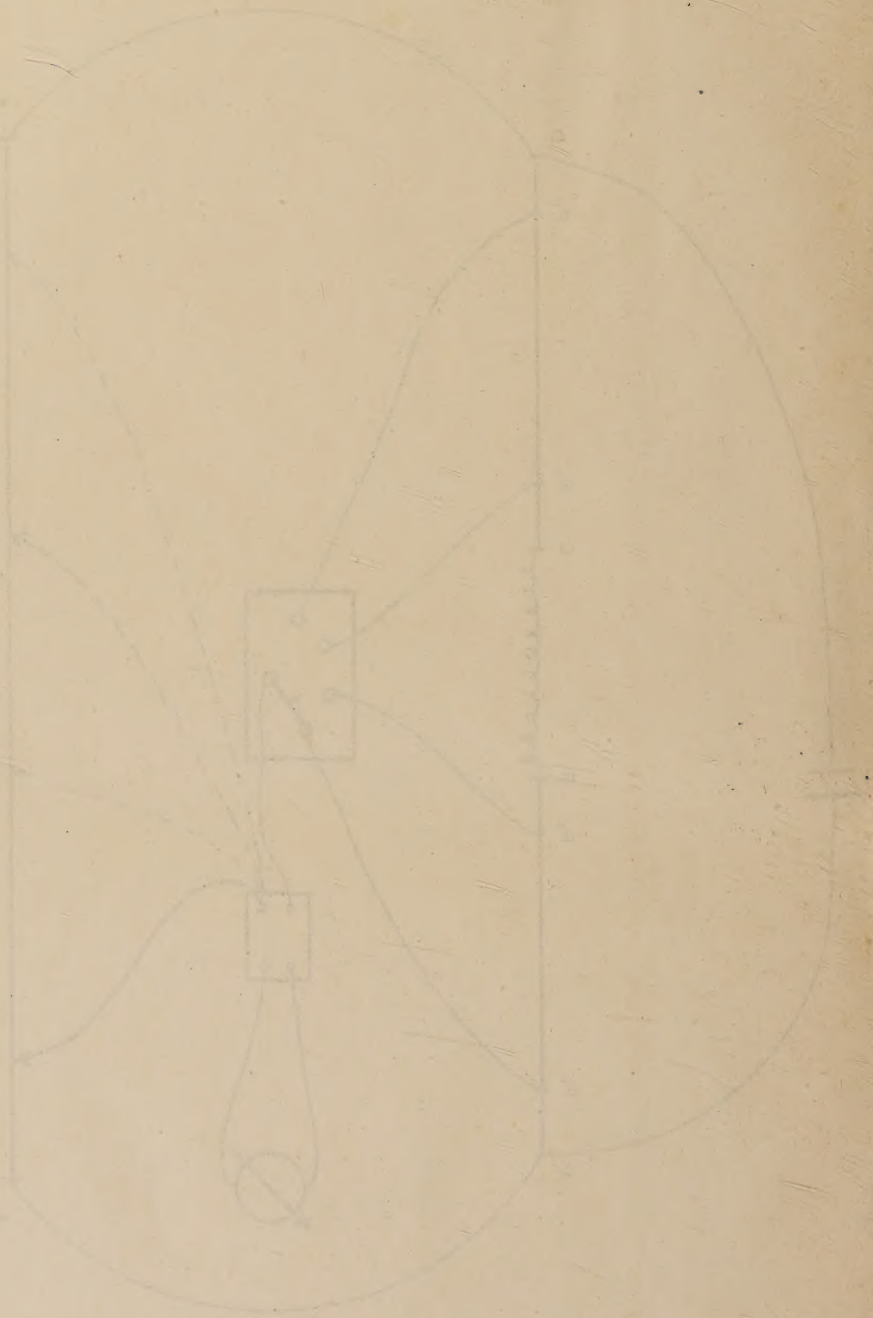



Fig. IV.